



TITLE:

Contribution to Stereospecific Polymerization(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Tsunetsugu, Toshiyuki

CITATION:

Tsunetsugu, Toshiyuki. Contribution to Stereospecific Polymerization.
京都大学, 1972, 工学博士

ISSUE DATE:

1972-01-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213801>

RIGHT:

氏 名	恒 次 利 幸 つね つぐ とし ゆき
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	論工博第471号
学位授与の日付	昭和47年1月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Contribution to Stereospecific Polymerization (立体特異性重合への寄与)

(主 査)
論文調査委員 教授 古川 淳二 教授 三枝 武夫 教授 東村 敏延

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は立体規則性重合に関する3つの問題、すなわち不重合、立体規則性新ポリマー、立体特性重合のモデルなどについて研究したものである。

第1編は不重合による光学活性ポリマーの製造と性質について研究したものである。まず、 β -ビニルアクリル酸エステルの不重合について、触媒とポリマーの不整度との関係につき興味ある結果を得た。すなわち、 β -ビニルアクリル酸エステルとしてメチル、エチル、*n*-ブチル、第3ブチルエステルを合成し、これらを*n*-ブチルリチウムにメントールナトリウムやボルネオールナトリウムを触媒として重合し光学活性のポリマーを得た。これらの触媒系は従来の*n*-ブチル/メントールエーテル系に比べ、はるかに高い程度の不重合を行うことを見出した。

次に光学活性のポリプロピレンオキシドの旋光度の異常性について研究した。このポリマーは溶媒により旋光度が反転することが知られており、その原因についてはポリマーのヘリックス-コイル転移やトランス-ゴーシュ変化などを考える説もあり長い間のなぞになっている。著者はモデル化合物として(+)1,2-ジエオキシプロパンを合成したところ、このものも同様の溶媒による旋光度の異常性を示すことを知り、この異常性がポリマーに特有の現象ではないことを明らかにした。むしろ、ポリマーが溶媒和して、ブリュースターモデルの光学対称性が変化するとして解釈できることを述べている。

ポリプロピレンサルファイドについても不重合を行い、そのポリマーの旋光度について研究した。このポリマーも溶媒による旋光度の反転が起るが、この場合はモノマーのプロピレンサルファイドも同様の異常性を示す。そこでモデル化合物として(-)1,2-ジエチルチオプロパンを合成したところ、これもポリマー同様の溶媒異常性を呈した。

第2編は立体規則性の新ポリマーについて2, 3取り扱っている。まず、ソルビン酸アミドと β -ビニルアクリルアミドの転位重合を研究した。これは従来のアクリルアミドの転位重合の拡張である。第3ブチルアルコール-*n*-ブチルリチウム触媒で重合し、得られたポリマーを加水分解して δ -アミノ酸を得て、

ポリマーの構造を定めている。ポリマーは無定形であった。

次に、1-エトキシブタジエンのカチオン重合を研究した。その結果、モノマーとして安定なシス型の方がトランス型よりも重合しやすく、ポリマーも前者より1, 2-型、後者よりトランス1, 4型が得られた。これはシスモノマーは2位が、トランスモノマーは4位がカルボニウムイオンと反応しやすいため、アセタールとのカチオン反応でも同様の結果が得られた。

次はケテンとアルデヒドよりポリエステルをつくる反応で、メチルフェニルケテンとベンズアルデヒドの系を新しく研究した。ジメチルケテンの場合はポリエステル、ポリアセタール、ポリケトンが混在するという従来の結果と異なり、この場合はポリエステルのみとなることがわかった。

次に新しいモノマーとして1-アクリロイル-2-メチルピロリジンと1-メタクリロイル-2-メチルピロリジンを合成した。ラジカル重合で前者は重合するが後者はしない。しかし両者の共重合体は得られる。

第3編では立体規則性重合の理論につき述べている。すなわち、他の共同研究者と共にいわゆる対掌体触媒モデルを提案し、それがメチルビニルエーテルのカチオン重合の文献データを説明するのに有効なことを明らかにした。

次に1-エトキシブタジエン、 β -ビニルアクリル酸エステル、1-シアノブタジエン、クロトニリデンアセトン、ソルボニトリルなどの共役ジエン化合物のシス、トランスイソマーを合成し、その赤外およびプロトン核磁気共鳴吸収の研究を行い、吸収の帰属について詳細な研究を行った。

次に2-メチルピロリジンとその誘導体の合成について研究した。

論文審査の結果の要旨

立体規則性重合は興味ある問題であり、いろいろな研究方法がある。著者はその中、不整重合、1-エトキシジオレフィン、アクリロイル-2-メチルピロリジンなどの幾何異性規則性重合、立体規則性重合の対掌体触媒モデルの研究などをとりあげた。

まず、 β -ビニルアクリル酸エステルの不整重合で、*n*-ブチルリチウムにメントールやボルネオールのナトリウムアルコラートを加えたものを触媒として用いると効率よく光学活性のポリマーが得られることを見出している。従来用いられたボルネオールのエーテルよりもアルコラートの方が効果的である。

次に、光学活性ポリプロピレンオキシドの旋光度の異常性の原因を研究している。すなわち、溶剤を変えることにより旋光度が反転する事実があり、従来その解釈をめぐる、ヘリックス-コイル転位やトランス・ゴーシュ変化などの回転異性が起るとの考えもあり、その正体については長い間不明であった。著者はこれを解決するために低分子のモデル化合物として(+)1,2ジエトキシプロパンを合成したところ、このものも同程度の異常性を呈することを認め、この異常が高分子に特有の現象でないことを決定的に明らかにした。むしろ、溶媒和により光学対称性が変化すると考え、ブリュースターのモデルで解釈できることを明らかにした。さらに光学活性ポリプロピレンサルファイドも合成し、これはポリマーもモノマーも、また合成した低分子モデル化合物(-)1,2-ジエチルチオプロパンもすべて溶媒異常性を呈することを認めた。

また、この論文では立体規則性に関連して新しいポリマーの合成も試みている。ソルビン酸アミドや β -

ビニルアクリルアミドの転位重合を見出し、従来のアクリルアミドの転位重合が、さらに長い共役系にも拡大できることを示した。また、1-エトキシブタジエンのカチオン重合で、シスモノマーとトランスモノマーとでカルボニウムイオンの攻撃位置が異なり、前者では2位が攻撃されて1,2ポリマー、後者では4位が攻撃されてトランス1,4ポリマーが得られることをアセタールとモノマーとの反応と比較して機構を明らかにした。

また、ケテンとアルデヒドよりポリエステルを得る反応で、ケテンとしてフェニルメチルケテンをアルデヒドとしてベンズアルデヒドの置換基の大きいものを用いるとポリエステルが得られ、アセタールやケトンの結合がほとんど含まれないことを見出した。やた、ピロリジン系のアクリル誘導体のモノマーの合成と重合も行った。

最後に、立体規則性重合の一つのモデルとしていわゆる対掌体触媒モデルを用いた新しい統計を他の共同研究者と共に提案したがこれはマルコフ鎖モデルと共に代表的な統計として用いられている。

以上、著者は立体規則性重合を不整重合、転位重合、ブタジエニルエーテルのカチオン重合などについて行い、また対掌体触媒モデルの理論や光学活性ポリプロピレンオキシドの溶媒による旋光度反転などの規則性ポリマーの諸問題を取り扱い、かなりの新しい研究成果を得た。これらは学術的にも工業的にも寄与するところ少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。